

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-46117

(43)公開日 平成10年(1998)2月17日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J J W		C 0 9 J 7/02	J J W
// C 0 8 F 2/22	M B S		C 0 8 F 2/22	M B S
2/44	M C S		2/44	M C S
265/06	M Q M		265/06	M Q M
C 0 9 J 133/06	J D B		C 0 9 J 133/06	J D B
審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 12 頁)				

(21)出願番号 特願平8-217885

(22)出願日 平成8年(1996)7月31日

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 神谷 大介

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 前田 佳治

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 太田 博之

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東  
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(74)代理人 弁理士 辻 良子

(54)【発明の名称】 感熱粘着シート

(57)【要約】

【課題】 常温で非粘着性又は極めて粘着性が低く、加熱及び／又は加圧すると粘着性を発現して粘着シートとして有効に使用できる剥離処理を要せず且つ耐水性に優れた粘着シートの提供。

【解決手段】 下記の共重合体(a)の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするガラス転移温度が-10℃以下の重合体を与えるラジカル重合性単量体を乳化重合して得られる、水性重合体エマルジョンからなる粘着剤層を基材上に有するJ I S Z 0 2 3 7に規定する180度ひきはがし法による温度25℃での粘着力が10g/25mm以下の本発明の感熱粘着シートによって上記の課題が解決される；

○共重合体(a)： $\alpha$ ,  $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸単位及び疎水性のラジカル重合性単量体単位を主構成単位とする共重合体におけるカルボキシル基の一部又は全量が沸点110℃以下の塩基で中和されている、ガラス転移温度が20℃以上の水溶性又は水分散性の共重合体。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の共重合体(a)の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするガラス転移温度が $-10^{\circ}\text{C}$ 以下の重合体を与えるラジカル重合性単量体を乳化重合して得られる、水性重合体エマルジョンから形成された粘着剤層を基材上に有する感熱粘着シートであって、JIS Z 0237に規定する180度ひきはがし法による温度 $25^{\circ}\text{C}$ での粘着力が $10\text{g}/25\text{mm}$ 以下であることを特徴とする感熱粘着シート；  
○共重合体(a)： $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸単位および疎水性のラジカル重合性単量体単位を主構成単位とする共重合体におけるカルボキシル基の一部または全量が沸点 $110^{\circ}\text{C}$ 以下の塩基で中和されている、ガラス転移温度が $20^{\circ}\text{C}$ 以上の水溶性または水分散性の共重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、粘着シートに関する。さらに詳しくは、本発明は、常温では非粘着性であるかまたは極めて粘着性が低くて粘着性を示さず、一方加熱すると粘着性を発現し、更に加圧によっても粘着性を発現するという特有の性質を有し、しかも耐水性および耐湿性にも極めて優れる感熱粘着シートに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】通常、粘着シートは、粘着面に剥離紙(離型紙)を被覆して、保存、流通、販売などがなされている。また、粘着テープのような巻上げ式の製品では、使用時に巻き戻しが可能なように、裏面に剥離処理を施した基材が用いられている。剥離紙は、粘着シートを物品に貼った後には不要なものとなるものであり、省資源の点や低コスト化等の理由から、剥離紙の不要な粘着シートが求められている。さらに、粘着テープにおいても基材としてその裏面に剥離処理を施していないものを用いることができれば、粘着テープ基材の製造工程を簡略化することができ、しかも低コスト化が可能になる。

【0003】剥離紙の不要な粘着シートとしては、ディレドタック型粘着剤を塗工した感熱粘着シート(特公昭62-21835号および特開平6-10084号公報等)が知られており、同公報には、ディレドタック型粘着剤として、フタル酸ジシクロヘキシル等の固体可塑性またはその表面をコロイドによりコーティングしたものを、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の熱可塑性樹脂に混合した粘着剤が開示されている。そして、これらの先行文献にはその粘着剤が、常温では非粘着性であり、加熱により可塑性が融解し粘着力が発現すると記載されている。

【0004】しかしながら、固体可塑性の配合された上記従来のディレドタック型粘着剤においては、以下の

(イ)～(ニ)に挙げるような種々の問題があり、限られた特殊な用途にしか使用できないのが現状である。

(イ) 固体可塑性の結晶化が進んだ後は、粘着力がなくなるため、一度被着体から剥がすと、再度被着体に貼着することができない；

(ロ) 粘着性を発現させる加熱温度が固体可塑性の融点に依存するため、加熱温度を自由に設定できない；

(ハ) 結晶化が進んだ後は粘着剤が硬くなり柔軟性を失うため、粘着シートを被着体に貼着した後に被着体を曲げたり、被着体に振動を与えると、粘着剤層が被着体に追従できず、剥離する危険がある；および

(ニ) 粘着シートに用いられる基材が上質紙等の場合には、該粘着シートの加熱時にシート表面に可塑性が滲み出しやすい。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、常温では非粘着性であるかまたは粘着性が極めて低く、そのため剥離紙や基材裏面の剥離処理などのような粘着剤層に対する剥離処理を行わなくても商品としてそのまま取り扱うことができ、一方加熱した場合や加圧した場合に、粘着性を発現して粘着シートまたは粘着テープとして有効に使用することのできる感熱粘着シートを提供することである。そして、本発明の目的は、従来のディレドタック型粘着剤における上記した問題点(イ)～(ニ)のない、品質に優れる感熱粘着シートを提供することである。さらに、本発明の目的は、より一層優れた耐水性および耐湿熱性を有する感熱粘着シートを提供することである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行ってきた。その結果、特定の塩基で中和されたカルボキシル基を有する特定の水性または水分散性の共重合体の存在下に(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とする特定のラジカル重合性単量体を乳化重合して得られる水性重合体エマルジョンを基材上に塗布して粘着剤層を形成させると、それによって得られる粘着シートは、常温では粘着性を全く示さないかまたは粘着性を殆ど示さず、しかも加熱した場合や加圧した場合には、粘着性を発現して粘着シートとして有効に使用し得ることを見いだした。

【0007】また、本発明者らは、上記により得られる粘着シートは、粘着性を発現させるための加熱温度の設定に自由度があること、また被着体に貼着した後に時間が経過しても一旦発現された粘着性が失われず良好な粘着状態を保つこと、時間が経過しても粘着剤層が硬くならないこと、そして加熱しても粘着剤層中の成分が基材に滲みださないことを見出した。

【0008】さらに、本発明者らは、ガラス転移温度が $-10^{\circ}\text{C}$ 以下の(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体からなる水性エマルジョンと $T_g$ が $20^{\circ}\text{C}$ 以上の

水性重合体を混合して得られる組成物から形成された粘着剤層を有する粘着シートが、加熱により粘着性を発現するという上記した感熱粘着特性を有することを見出し、既に特許出願を行ったが、今回、その改良発明、すなわち特定の塩基で中和されたカルボキシル基を有する特定の水性または水分散性の共重合体の存在下に（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を乳化重合して得られる水性重合体エマルジョンから形成された粘着剤層を有する感熱粘着シートが、耐水性に一層優れていることを見出した。そして、本発明者らは、上記したような種々の知見に基づいて本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、下記の共重合体（a）の存在下に、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするガラス転移温度が $-10^{\circ}\text{C}$ 以下の重合体を与えるラジカル重合性単量体を乳化重合して得られる、水性重合体エマルジョンから形成された粘着剤層を基材上に有する感熱粘着シートであって、JIS Z

$$1/T_g = \{W(a)/T_g(a)\} + \{W(b)/T_g(b)\} + \{W(c)/T_g(c)\} + \dots \quad \text{①}$$

上記の式中；

$T_g$  = 重合体の $T_g$

$W(a)$  = 重合体における単量体（a）からなる構造単位の重量分率

$W(b)$  = 重合体における単量体（b）からなる構造単位の重量分率

$W(c)$  = 重合体における単量体（c）からなる構造単位の重量分率

$T_g(a)$  = 単量体（a）の単独重合体のガラス転移温度

$T_g(b)$  = 単量体（b）の単独重合体のガラス転移温度

$T_g(c)$  = 単量体（c）の単独重合体のガラス転移温度

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳しく説明する。まず、本発明でいう「感熱粘着シート」とは、上記の水溶性または水分散性の共重合体（a）の存在下に（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を乳化重合して得られる水性重合体エマルジョンを用いて形成した粘着剤層を基材上に有するものをいい、感熱粘着シートにおける基材の形状、寸法、形態、素材などは特に制限されず、いずれであってもよい。したがって、本発明の「感熱粘着シート」とは、基材がシート状である感熱粘着シート、基材がテープ状である感熱粘着テープ、基材が板状であるもの、基材が前記した以外の形状や形態のものの総称を意味する。また、本発明の感熱粘着シートは、基材の片面にのみ粘着剤層を有しているものであっても、基材の両面に粘着剤層を有しているものであっても、または基材がある程度厚さのあるものである場合は基材の表面および／または裏面以外の他の面にも粘着剤層を有しているものであってもよい。

【0013】そして、本発明の感熱粘着シートの粘着剤

0237に規定する $180^{\circ}$ 度ひきはがし法による温度 $25^{\circ}\text{C}$ での粘着力が $10\text{ g}/25\text{ mm}$ 以下であることを特徴とする感熱粘着シートである；

○共重合体（a）： $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸単位および疎水性のラジカル重合性単量体単位を主構成単位とする共重合体におけるカルボキシル基の一部または全量が沸点 $110^{\circ}\text{C}$ 以下の塩基で中和されている、ガラス転移温度が $20^{\circ}\text{C}$ 以上の水溶性または水分散性の共重合体。

【0010】上記した本発明の感熱粘着シートは、粘着剤層に対する剥離処理を施すことなく（すなわち剥離紙を使用したり、基材裏面の剥離処理を施すことなく）使用することができ、また所望により剥離処理を施した状態でも使用できる。なお、本発明における重合体のガラス転移温度（以下「 $T_g$ 」と略記することがある）は、以下の計算式①から求められる値をいう。

【0011】

【数1】

層において、上記した水性重合体エマルジョンの製造に用いる共重合体（a）の $T_g$ は $20^{\circ}\text{C}$ 以上である。共重合体（a）の $T_g$ が $20^{\circ}\text{C}$ 未満であると、共重合体（a）の存在下に（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を乳化重合して得られる水性重合体エマルジョンから形成される粘着剤層が、室温下で非粘着性または低粘着性にならない、すなわちJIS Z 0237に規定する $180^{\circ}$ 度ひきはがし法による温度 $25^{\circ}\text{C}$ での粘着力が $10\text{ g}/25\text{ mm}$ 以下にならず、常温でも粘着性を示すようになり本発明の目的を達成することができない。また、共重合体（a）の $T_g$ が極端に高いと、粘着性を発現させるための加熱温度が高くなって、粘着シートの貼着作業時の作業性や熱効率が低下し、しかも加熱時の高温によって感熱粘着シートの基材が変質し易くなる。そのため、それらの点から、共重合体（a）の好ましい $T_g$ は $30\sim 200^{\circ}\text{C}$ であるのが好ましく、 $70^{\circ}\text{C}\sim 150^{\circ}\text{C}$ であるのがより好ましい。

【0014】共重合体（a）（中和前共重合体）の製造に用いる $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、無水マレイン酸等を挙げることができ、これら単量体の1種または2種以上を用いることができる。 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の好ましい使用量は、かかる不飽和カルボン酸および他の共重合性単量体を共重合して得られる、塩基で中和する前の共重合体（中和前共重合体）の酸価が、中和前共重合体1 g当たり $30\sim 260\text{ mg KOH}$ になる量である。中和前共重合体の酸価が、中和前共重合体1 g当たり、 $30\text{ mg KOH}$ 未満であるとこれを塩基で中和しても水に良好に溶解または分散し

得る共重合体を得ることが困難になり、一方260mg KOH/gを超えると耐水性が劣ったものとなる。上記酸価を与える $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の使用量は、用いる不飽和カルボン酸の種類によって異なるが、中和前共重合体の製造に用いられる全単量体の合計重量に基づいて、通常3~40重量%程度であるのが好ましい。

【0015】共重合体(a)(中和前共重合体)を製造するために上記した $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と共に用いる疎水性のラジカル重合性単量体としては、水100gに対する溶解度が2g以下のものが好ましく、例えば、メタクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニルおよび(メタ)アクリル酸イソノニル等の(メタ)アクリル酸アルキル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族系単量体等が挙げられる。上記の疎水性単量体の使用量は、共重合体(a)を合成するために供される全単量体の合計量を基準にして、30~80重量%が好ましい。

【0016】また、共重合体(a)を合成するために、上記した $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸以外の親水性ラジカル重合性単量体を必要に応じて使用することもでき、かかる親水性ラジカル重合性単量体としては、例えば、アクリル酸メチル、酢酸ビニル、アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸アミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリル酸グリシジル、スチレンスルホン酸およびそのナトリウム塩並びに2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩等が挙げられる。

【0017】上記した $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸、疎水性のラジカル重合性単量体および必要に応じて用いられる親水性のラジカル重合性単量体の種類並びに使用割合は、得られる重合体のTgが20℃となるように、上記した計算式①に基づいて選択される。

【0018】上記した中和前共重合体を得るための重合法としては、種々の重合法が採用でき、例えば放射線照射による重合法、ラジカル重合開始剤を用いる方法などの公知の方法を使用できる。そのうちでも、ラジカル重合開始剤を用いる重合法が重合操作の容易性、得られる中和前共重合体における分子量調節の容易性などの点から好ましい。また、重合法としては、溶液重合法、バ

ク重合法、懸濁重合法、乳化重合法、沈殿重合法などがあげられるが、溶液重合法が好ましく、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸および他の共重合性単量体を有機溶媒に溶解し、適当なラジカル重合開始剤を用いて重合を行うことによって中和前共重合体を円滑に得ることができる。

【0019】均質で安定な共重合体(a)(中和前共重合体)を得るためには、可能な限り反応系中の単量体比率を一定に保つように単量体の滴下速度をコントロールすることが望ましい。具体的には、共重合性が乏しく反応性の低い単量体を重合の初期にその一部または全量を反応器中に仕込み、そして反応速度の速い単量体を反応の途中に滴下する方法、反応速度の遅い単量体の一部と反応速度の速い単量体の一部を反応器に仕込んでおいて反応速度の速い単量体の消費速度に合わせて反応速度の遅い単量体を反応器中に滴下する方法などを採用することによって均質な共重合体(a)(中和前共重合体)を得ることができる。

【0020】上記した溶液重合を行う場合に好ましく用いられる有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、イソプロパノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ノルマルブチルセロソルブ、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン等のアルコール系溶媒；テトラヒドフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホアミド等を挙げることができ、これらの有機溶媒は単独で使用してもまたは2種以上併用してもよい。そのうちでも、有機溶媒として、メチルエチルケトンおよび/またはイソプロピルアルコールがより好ましく用いられる。

【0021】また、上記した溶液重合で用いるラジカル重合開始剤としては、一般のラジカル重合に用いられているもののいずれもが使用可能であり、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩系重合開始剤；2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルプロチロニトリル)等のアゾ系重合開始剤；過酸化ベンゾイル、ラウロイルパーオキシド等の有機過酸化物；クメンヒドロパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロパーオキシド等の有機ヒドロパーオキシド類からなる酸化剤と、ロンガリット、亜硫酸水素ナトリウム、アスコルビン酸等の還元剤との組み合わせによるレドックス系重合開始剤等を挙げることができる。重合開始剤の好ましい使用量は、単量体の合計量を基準にして、0.1~5重量%である。

【0022】また、上記した溶液重合では、得られる中和前共重合体の分子量調整のために、連鎖移動剤を重合系に適宜添加してもよく、その際の連鎖移動剤としては、例えば、メルカプト酢酸、メルカプトプロピオン酸、2-プロパンチオール、1-ブタンチオール、2-メチル-2-プロパンチオール、2-メルカプトエタノール、エチルメルカプトアセテート、チオフェノール、2-ナフタレンチオール、ドデシルメルカプタンおよびチオグリセロール等を挙げることができる。

【0023】中和前共重合体を得るための重合温度は、10～150℃程度であるのが好ましく、60～100℃であるのがより好ましい。また、重合時間は1～100時間が適当であり、より好ましくは3～10時間である。

【0024】そして、中和前共重合体はその数平均分子量が1,000～500,000であることが好ましい。中和前共重合体の数平均分子量が1,000未満であると、感熱粘着シートにおける粘着剤層の耐水性や耐湿性が劣ったものになり易く、一方500,000を超えると高粘度となって中和前共重合体自体の製造が困難になる。

【0025】次に、上記重合によって得られる中和前共重合体中のカルボキシル基の一部または全部を、沸点が110℃以下の塩基によって中和して、本発明で用いる共重合体(a)に変換する。中和に使用する塩基の沸点が110℃を超えると、塗工乾燥後の粘着剤層中に塩基が残存して、粘着剤層の耐水性および耐湿性が劣ったものとなる。中和前共重合体のカルボキシル基の中和に用いる、沸点110℃以下の塩基の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、ブチルアミン、アミルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミンおよびアリルアミン等を挙げることができ、そのうちでもアンモニアが好ましく用いられる。

【0026】中和前共重合体のカルボキシル基の中和量は、30モル%以上であることが好ましく、50モル%以上であることがより好ましい。中和前共重合体のカルボキシル基の中和量が50モル%未満であると、共重合体(a)の界面活性能および水溶性が低下し易い。

【0027】中和前共重合体中のカルボキシル基を塩基で中和するに当たっては、上記した溶液重合などにより得られる中和前共重合体を、反応媒体から回収せずにそのまま反応媒体中に存在させた状態(特に有機溶媒中に溶解した状態)にしておき、そこに中和用の塩基を添加して行うのが操作が容易である点から好ましい。その際に、中和用の塩基を、水溶液として添加すると、カルボキシル基の中和が円滑に行われるのでより好ましい。

【0028】上記によってカルボキシル基の一部または全部が中和された共重合体(a)を得ることができる。

共重合体(a)は、中和処理を行った反応系から取り出して、(メタ)アクリル酸アルキルエステルから主としてなるラジカル重合性単量体の乳化重合に用いてもよい。しかしながら、中和前共重合体を溶液重合によって製造し、それに中和用の塩基の水溶液を添加して中和前共重合体中のカルボキシル基を中和して反応媒体中に共重合体(a)を形成させた後、系に存在する有機溶媒を適当な方法(例えば減圧下)で除去して共重合体(a)の濃度が10～60重量%程度の水溶液または水性分散液の形態にし、その一部または全量を取り出して次の水性エマルジョンの製造工程で用いることが好ましい。

【0029】そして、本発明で用いる水性重合体エマルジョンは、上記した共重合体(a)の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするガラス転移温度が-10℃以下の重合体を与えるラジカル重合性単量体を乳化重合することによって形成される。水性重合体エマルジョンを形成するための(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体としては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、必要に応じてこれと共重合し得る他のラジカル重合性単量体(以下これを「共重合性単量体」ということがある)を少量(好ましくは40重量%以下)併用したものが好ましく用いられる。

【0030】水性重合体エマルジョンの製造に用いられる上記の(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、そのアルキル基の炭素数が1～12である(メタ)アクリル酸アルキルエステルが好ましく用いられ、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-プロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸n-オクチル、(メタ)アクリル酸イソオクチル、(メタ)アクリル酸n-ノニルおよび(メタ)アクリル酸イソノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等を挙げることができ、これらの(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上を用いることができる。特に、本発明では、水性重合体エマルジョンの製造に当たって、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとして、アルキル基の炭素数が4～9である(メタ)アクリル酸アルキルエステルの1種または2種以上を主成分として用いるのが好ましい。

【0031】また、上記したように、水性重合体エマルジョンの製造に当たっては、(メタ)アクリル酸アルキルエステルと共に他の共重合性単量体を少量成分として用い得るが、そのような共重合性単量体としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン等のビニル芳香族系単量体；(メタ)アクリル酸、クロトン酸、ケイ皮酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等

の不飽和カルボン酸；イタコン酸モノエチルエステル、フマル酸モノブチルエステル、マレイン酸モノブチルエステル等の不飽和ジカルボン酸のモノアルキルエステル；（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の水酸基含有ビニル単量体；（メタ）アクリロニトリル、酢酸ビニル、（メタ）アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、メタクリル酸グリシジル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン等を挙げることができ、これらの共重合性単量体の1種または2種以上を用いることができる。

【0032】上記した他の共重合性単量体を用いる場合は、水性重合体エマルジョンの製造に用いるラジカル重合性単量体の合計重量に基づいて、該他の共重合性単量体の使用割合が、上記したように40重量%以下であることが好ましい。他の共重合単量体の使用割合が40重量%を超えると、水性重合体エマルジョンから形成される粘着剤層の粘着性が不足しやすくなって、感熱粘着シートを加熱しても粘着性を発現しにくくなる。

【0033】水性重合体エマルジョンの製造法は特に制限されず、従来公知の乳化重合と同様に行うことができる。すなわち、共重合体（a）の存在下に、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を水性媒体中に均一に分散させ、重合開始剤を用いて乳化重合することにより水性重合体エマルジョンを得ることができる。かかる乳化重合においては、共重合体（a）が界面活性剤（乳化剤）として機能するので、乳化重合時に保護コロイドや他の界面活性剤などの乳化剤の使用量を通常の乳化重合の場合よりも少量にでき、所望により他の乳化剤は一切使用しないことも可能である。その結果、本発明の感熱粘着シートは、通常の乳化重合によって得られる水性エマルジョンを用いて粘着剤層を形成させた粘着シートと比較して耐水性に優れている。

【0034】また、乳化重合において使用し得る重合開始剤としては、乳化重合に一般に用いられている重合開始剤のいずれもが使用可能であり、例えば前記した共重合体（a）を得るためのラジカル重合開始剤として例示したのと同様の有機過酸化物、無機過酸化物またはアゾ系化合物等を使用することができる。重合開始剤の好ましい使用量は、単量体の合計量を基準にして、0.1～5重量%である。

【0035】水性重合体エマルジョンを製造するための上記した乳化重合において、得られる重合体の分子量の調節のために連鎖移動剤を使用してもよく、かかる連鎖移動剤としては、共重合体（a）の製造に関して上記で説明したのと同じようなメルカプト基を有する連鎖移動剤が好ましく用いられる。

【0036】また、水性重合体エマルジョンを製造する際の重合温度は、0～150℃程度であるのが好ましく、20～90℃であるのがより好ましい。また、その際の重合時間は1～24時間程度であるのが好ましく、3～8時間程度であるのがより好ましい。

【0037】水性重合体エマルジョンにおいては、共重合体（a）と、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体から製造された重合体部分〔以下これを「（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体部分」ということがある〕とが、コア/シェル構造、すなわち（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体部分がコアとなり、共重合体（a）がシェルとなる構造を構成しているものと推測される。

【0038】また、水性重合体エマルジョンにおいては、共重合体（a）部分と、（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体部分の重量割合が、固形分の重量比で、共重合体（a）部分/（メタ）アクリル酸アルキルエステル系重合体部分＝5/95～80/20であることが好ましく、10/90～60/40であることがより好ましい。水性重合体エマルジョン中の固形分（重合体合計量）を基準にして、共重合体（a）部分が5重量%未満であると、得られる粘着シートでは、その粘着剤層の常温（25℃）での粘着力が10g/25mmを超えるようになり、かかる粘着シートは、剥離処理（剥離紙や剥離剤による処理）が不要な粘着シートという本発明の対象外のものとなる。一方、水性重合体エマルジョンにおける共重合体（a）部分の割合が、水性重合体エマルジョンの固形分を基準にして80重量%を超えると、水性重合体エマルジョンから形成される粘着剤層のTgが高くなり過ぎて、加熱あるいは加圧により発現する粘着性能が劣ったものになり易い。

【0039】本発明の感熱粘着シートの粘着剤層に用いる上記した水性重合体エマルジョンは、その用途に応じて、一般的な粘着剤に通常使用される消泡剤、界面活性剤、防カビ剤、香料、中和剤、粘着付与剤、増粘剤、レベリング調整剤、凍結防止剤、発泡剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、補強剤、充てん剤、顔料、蛍光増白剤、帯電防止剤、抗ブロッキング剤、難燃剤、架橋剤、可塑剤、滑剤、有機溶剤または着色剤等の1種または2種以上を含有していてもよい。

【0040】本発明の感熱粘着シートにおいては、基材の種類は特に制限されず、感熱粘着シートの用途などに応じて適当なものを使用することができ、例えば、布、紙、皮革、木材、金属、ガラス、各種プラスチックなどからなるフィルムやシート、板、発泡プラスチックシートなどを挙げることができる。その際に前記したプラスチックからなる基材としては、ポリエステル、ポリアミド、塩化ビニル系重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリウレタンなどからなる基材を挙げることができる。また、基材の形状は、長尺体、所定の寸法に切断

したもの（例えば方形、円形、楕円形、その他の形状にあらかじめ切断したもの）などのいずれであってもよい。

【0041】本発明の感熱粘着シートは、上記した基材の一方または両方の面に、上記した水性重合体エマルジョンを塗布し、それを適当な方法で乾燥することによって製造することができる。その際に、粘着剤組成物の基材への塗布方法は特に制限されず、例えば、ロールコーター塗布、スプレー塗布、流延塗布、ドクタープレート塗布、ハケ塗りなどの任意の方法を用いて行うことができる。基材上に塗布した粘着剤組成物の乾燥に当たっては、最終的に得られる粘着シートにおいてその粘着剤層が常温で粘着性を発現しないような温度で加熱することが必要であり、粘着剤組成物中に含まれる共重合体（a）のT<sub>g</sub>以下の温度で乾燥する。より好ましい乾燥温度は共重合体（a）のT<sub>g</sub>より10～20℃低い温度である。

【0042】本発明の感熱粘着シートでは、粘着剤層の厚さは、用途などに応じて適宜調節することができるが、一般に、約1μm～1mm程度にしておくのが好ましく、それによって感熱粘着シートを被着体に貼着させるために加熱および／または加圧したときに、粘着剤層に良好な粘着性を発現させ得ることができる。

【0043】本発明の感熱粘着シートは、JIS Z 0237に規定する180度ひきはがし法による温度25℃での粘着力が、10g/25mm以下であって、常温で粘着性を示さないかまたは常温における粘着力が極めて小さいので、従来汎用の粘着シートとは異なり、その粘着剤層に対する剥離処理を施すことなく、通常の粘着性をもたない製品と同じように単にそのまま包装し、または包装せずに、保存、流通、販売することができる。その際に、本発明でいう「剥離処理を施さない」とは、感熱粘着シートの粘着剤層上に剥離紙で被覆したしないこと、また巻き込み式の粘着テープでは基材の裏面に特別な剥離処理を施さないことを意味する。勿論、必要により、例えば25℃での粘着力が3～10g/25mmの場合、粘着シートの用途によっては剥離処理を施して使用してもよい。

【0044】本発明の感熱粘着シートを被着体に貼着させるに当たっては、感熱粘着シートの粘着剤層を加熱するか、被着体側を加熱するか、または感熱粘着シートの粘着剤層と被着体の両方を加熱することによって、感熱粘着シートを被着体に貼着することができる。粘着剤層に粘着性を発現させるための加熱温度は、粘着剤組成物中に含まれる共重合体（a）のT<sub>g</sub>に依存し、通常そのT<sub>g</sub>よりも10℃以上、好ましく30℃以上高い温度が適している。また、加圧によって本発明の感熱粘着シートの粘着剤層に粘着性を発現させる場合は、ボールペンを用いて筆記するときの筆圧程度の押圧力を感熱粘着シートに加えることによって、感熱粘着シートを被着体に

貼着させることができる。

【0045】一旦被着体に貼着された本発明の粘着シートは、温度が常温に戻っても又は押圧力を解除しても、その粘着性を失わずに、被着体に良好に貼着していて、そのまま自然に剥がれてしまうことがない。そして、被着体から本発明の感熱粘着シートを剥がしたいときには、汎用の粘着シートと同様に、手などで引っ張ることによって被着体から容易に剥がすことができ、その剥がしたものではその粘着剤層が粘着性を保っているのので、同じ被着体または別の被着体に再度貼着することができる。

【0046】本発明の感熱粘着シートを貼着できる被着体の素材や種類は特に制限されず、例えば布、紙、皮革、木材、金属、ガラス、コンクリート、セラミック、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリイミド、スチレン系重合体、ゴム類などのいずれのものにも良好に貼着することができる。

【0047】

【実施例】以下に、本発明について合成例、実施例および比較例をあげて具体的に説明するが本発明はそれにより何ら限定されない。以下の各例において、特に断らない限り、「部」および「%」は、それぞれ「重量部」および「重量%」を示す。また、粘着シートの粘着力、保持力、フローバックおよび耐水性はそれぞれ次に示す方法によって測定または評価した。

【0048】（1）粘着シートの粘着力：50μmの厚みのポリエステルフィルムに乾燥後の塗膜の厚みが20μm～30μmとなるように粘着剤組成物を塗布し、70℃で5分間乾燥して粘着シートを作る。その粘着シートを幅25mm長さ約250mmに切って試験片とした。試験片を、（i）加熱することなくそのまま（25℃）、（ii）100℃に2分間加熱した後に、または（iii）140℃に2分間加熱した後に、試験板である研磨したステンレス板に貼り、2Kgのゴムローラーを一往復して圧着し、30分後に300mm/minの引張速度で試験板に対する180℃引き剥がし粘着力を求めた。JIS Z 0237の粘着力に準じて測定した。

【0049】（2）粘着シートの保持力：JIS Z 0237の保持力に準じて測定した。すなわち、粘着試験の場合と同じ粘着シートを作製し、その粘着シートを幅25mm長さ約150mmに切って試験片とした。試験片を、（i）加熱処理することなくそのまま（25℃）、（ii）100℃に2分間加熱した後に、または（iii）140℃に2分間加熱した後に、試験板であるステンレス板に試験片の25mm×25mmの面積が接するように貼り合わせ、2Kgのゴムローラーを一往復して圧着し、30分後に40℃にて1kg荷重をかけて剥がれ落ちるまでの時間を測定した。3時間保持した場

合は、ずれた距離を測定した。なお、荷重をかけてすぐに剥がれ落ちてしまう場合は「0分」とした。

【0050】(3) 粘着シートのプローブタック：JIS Z 0237のプローブタック試験に準じて測定した。すなわち、粘着力試験の場合と同じ粘着シートを製作し、その粘着シートを幅約20mm長さ約20mmに切って試験片とした。試験片を用い、前記(2)項における(i)～(iii)と同様の操作後に、直径5mmの円柱プローブ、接触速さ及び引き剥がし速さ毎秒0.2cm、接触荷重 $0.98 \pm 0.01 \text{ N/cm}$ の試験条件で測定した。

【0051】(4) 粘着シートの耐水性：粘着力試験の場合と同じ粘着シートを作り、それを20℃の水中に1時間浸漬してその白化状態を肉眼で観察して、白化が生じなかった場合を○、白化した場合を×として評価した。

【0052】《合成例1》[共重合体(a<sub>1</sub>)水溶液の調製]

(1) メタクリル酸ブチル20部、メタクリル酸メチル10部、アクリロニトリル35部、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル10部、メタクリル酸25部およびメチルエチルケトン100部の混合液に、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5部を溶解し、攪拌機、コンデンサー、温度計、窒素導入管を備えたフラスコに仕込み、窒素雰囲気下80℃で4時間加熱した後、さらに0.5部の2, 2'-アゾビスイソブチロニトリルを投入し、同温度で5時間加熱し、固形分含量が50%の中和前共重合体(酸価162.5mg KOH/g共重合体)のメチルエチルケトン溶液を得た。

(2) 上記(1)で得られた中和前共重合体のメチルエチルケトン溶液201部に、攪拌下しながら3.9%アンモニア水100部を徐々に加えて中和前共重合体におけるカルボキシル基の中和を行って反応液のpHを7～8程度とした後、減圧下に温度50℃でメチルエチルケトンを除去し、カルボキシル基の中和された共重合体(a)(固形分含量54%)の水溶液(pH7.7)を得た〔以下これを「共重合体(a<sub>1</sub>)水溶液」という〕。

【0053】《合成例2～7》以下の表2に記載した単量体を使用して合成例1と同様にして溶液重合を行って中和前共重合体のメチルエチルケトン溶液を得た後、合成例1と同様にしてアンモニア水またはトリエタノールアミン水溶液を加えて、中和前共重合体におけるカルボキシル基の中和を行って反応液のpHを7～8程度とした後、減圧下にメチルエチルケトンを除去して、カルボキシル基の中和された共重合体(a<sub>2</sub>)～共重合体(a<sub>3</sub>)水溶液および共重合体(b<sub>1</sub>)～共重合体(b<sub>4</sub>)水溶液をそれぞれ製造した。

【0054】上記の合成例1～7で得られた共重合体(a<sub>1</sub>)～共重合体(a<sub>3</sub>)水溶液および共重合体(b<sub>1</sub>)～共重合体(b<sub>4</sub>)水溶液の内容〔水溶液に含まれる共重合体(中和前共重合体)の単量体組成、Tgおよび中和用塩基の種類〕を以下の表2に示す。以下の表2および表3では単量体を略号で示したが、略号とその内容は以下の表1に示すとおりである。

【0055】

【表1】

略 号	単量体の種類
BMA	: メタクリル酸ブチル
MMA	: メタクリル酸メチル
AN	: アクリロニトリル
HEMA	: メタクリル酸2-ヒドロキシエチル
MAA	: メタクリル酸
ST	: スチレン
AA	: アクリル酸
AEH	: アクリル酸2-エチルヘキシル
BA	: アクリル酸ブチル
EA	: アクリル酸エチル
INA	: アクリル酸イソノニル
NMAM	: N-メチロールアクリルアミド

【0056】

【表2】



[共重合体水溶液の内容]

合成例	記号	中和前共重合体	中和後の共重合体	
		単量体組成(重量比)	T <sub>g</sub> (℃) (計算値)	中和用塩基 種類 沸点(℃)
1	a <sub>1</sub>	BMA/MMA/AN/HEMA/MAA =20/10/35/10/25	88.6	NH <sub>3</sub> -34.4
2	a <sub>2</sub>	MMA/ST/AA=85/5/10	104.9	NH <sub>3</sub> -34.4
3	a <sub>3</sub>	BMA/MMA/AA=20/50/30	84.5	NH <sub>3</sub> -34.4
4	b <sub>1</sub>	AEH/HEMA/MAA=75/10/15	-43.6	NH <sub>3</sub> -34.4
5	b <sub>2</sub>	BMA/MMA/AN/HEMA/MAA =20/10/35/10/25	88.6	TEA <sup>1)</sup> 360.0
6	b <sub>3</sub>	BMA/BA/MAA=10/65/25	-18.9	NH <sub>3</sub> -34.4
7	b <sub>4</sub>	INA/HEMA/AA=75/10/15	-56.9	TEA <sup>1)</sup> 360.0

1) TEA: トリエタノールアミン

## 【0057】《実施例1》

(1) アクリル酸2-エチルヘキシル95部およびメタクリル酸2-ヒドロキシエチル5部を混合して単量体混合物を調製した。

(2) 攪拌機、温度計、コンデンサー、窒素導入管を備えたフラスコに、脱イオン水100部および合成例1で調製した共重合体(a<sub>1</sub>)水溶液30部を添加しておき、窒素雰囲気下で60℃に昇温した後、トープチルハイドロパーオキシドの水溶液5部、ロンガリット(商品名;ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート二水塩)の10%水溶液5部、および上記(1)で調製した単量体混合物100部を別供給で3時間かけて滴下した。滴下後同温度でさらに2時間反応を継続させて重合を終了して、固形分濃度が約49%の水性重合体エマルジョンを得た。得られた水性重合体エマルジョンの内容は、下記の表3に示すとおりであった。

(3) 上記(2)で得られた水性重合体エマルジョンを、50μmの厚みのポリエステルフィルムにバーコーターにより乾燥後の粘着剤層の厚さが20~30μmとなるように塗布し、70℃の乾燥温度で5分間乾燥して粘着シートを作った。

(4) 上記(3)で得られた粘着シートの粘着力、保持力、プローブタックおよび耐水性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表4に示すとおりであった。

## 【0058】《実施例2》

(1) アクリル酸ブチル25部、アクリル酸2-エチルヘキシル70部、アクリロニトリル4.9部およびN

-メチロールアクリルアミド0.1部を混合して単量体混合物を調製した。

(2) 合成例2で調製した共重合体(a<sub>2</sub>)水溶液30部と脱イオン水40部を上記(1)で調製した単量体混合物と混合し、スリーワンモーターにより乳化させて水性乳化分散体を調製した。得られた水性重合体エマルジョンの内容は、下記の表3に示すとおりであった。

(3) 実施例1の(2)で用いたのと同様のフラスコに、脱イオン水60部および炭酸ナトリウム(中和剤)0.2部を入れ、窒素を吹き込みながら、フラスコの内温を70℃に保ち、攪拌しながら、過硫酸アンモニウム水溶液(過硫酸アンモニウム/脱イオン水=0.3部/9.7部)10部と、上記(2)で調製した水性乳化分散体200部を3時間かけて滴下した後、さらに2時間反応を継続させて重合を終了して、固形分濃度が約49%の水性重合体エマルジョンを調製した。得られた水性重合体エマルジョンの内容は下記の表3に示すとおりであった。

(4) 上記(3)で得られた水性重合体エマルジョンを用いて、実施例1の(3)と同様にして粘着シートをつくり、その粘着力、保持力、プローブタックおよび耐水性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表4に示すとおりであった。

## 【0059】《実施例3》

(1) アクリル酸エチル35部、アクリル酸ブチル60部、メタクリル酸メチル4.7部およびN-メチロールアクリルアミド0.3部を混合して単量体混合物を調製した。

(2) 水性重合体エマルジョンの製造時に、合成例3で調製した共重合体(a<sub>3</sub>)水溶液20部と上記(1)で調製した単量体混合物100部を用いた以外は、実施例1の(2)と同様に乳化重合して水性重合体エマルジョンを調製したところ、下記の表3に示すとりの水性重合体エマルジョンが得られた。

(3) 上記(3)で得られた水性重合体エマルジョンを用いて、実施例1の(3)と同様にして粘着シートをつくり、その粘着力、保持力、プローブタックおよび耐水性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表4に示すとりの結果であった。

【0060】《実施例4》

(1) アクリル酸ブチル95部、アクリロニトリル4部およびアクリル酸1部を混合して単量体混合物を調製した。

(2) 水性重合体エマルジョンの製造時に、合成例1で調製した共重合体(a<sub>1</sub>)水溶液30部と上記(1)で調製した単量体混合物100部を用いて、実施例1の(2)と同様に乳化重合して水性重合体エマルジョンを調製したところ、下記の表3に示すとりの水性重合体エマルジョンが得られた。

(3) 上記(3)で得られた水性重合体エマルジョンを用いて、実施例1の(3)と同様にして粘着シートをつくり、その粘着力、保持力、プローブタックおよび耐

水性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表4に示すとりの結果であった。

【0061】《比較例1～4》(メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体を主成分とするラジカル重合性単量体混合物として、下記の表3に示す単量体混合物100重量部を用い、これに下記の表3に示す共重合体水溶液30重量部を用いた以外は実施例1と同様にして乳化重合を行って水性重合体エマルジョンをそれぞれ調製し、その水性重合体エマルジョンを用いて実施例1と同様にして粘着シートをつくり、その粘着力、保持力、プローブタックおよび耐水性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表4に示すとりの結果であった。

【0062】《比較例5》乳化重合時に、共重合体(a<sub>1</sub>)水溶液30部の代わりに、25%ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液20部を用いた以外は、実施例1と全く同様にして水性重合体エマルジョンを調製し、その水性重合体エマルジョンを用いて実施例1と同様にして粘着シートをつくり、その粘着力、保持力、プローブタックおよび耐水性を上記した方法で測定または評価したところ、下記の表4に示すとりの結果であった。

【0063】

【表3】

[水性重合体エマルジョンの内容]

例	共重合体 水溶液 種類	水性重合体エマルジョン	
		ラジカル重合性単量体の組成 <sup>1)</sup> (重量比)	Tg(℃) <sup>2)</sup> (計算値)
実施例1	a <sub>1</sub>	AEH/HEMA=95/5	-66.1
実施例2	a <sub>2</sub>	BA/AEH/AN/NMAM=25/70/4.9/0.1	-61.6
実施例3	a <sub>3</sub>	EA/BA/MMA/NMAM=35/60/4.7/0.3	-40.6
実施例4	a <sub>1</sub>	BA/AN/AA=95/4/1	-51.2
比較例1	b <sub>1</sub>	AEH/HEMA=95/5	-66.1
比較例2	b <sub>2</sub>	AEH/HEMA=95/5	-66.1
比較例3	b <sub>3</sub>	AEH/HEMA=95/5	-66.1
比較例4	b <sub>4</sub>	AEH/HEMA=95/5	-66.1
比較例5	- <sup>3)</sup>	AEH/HEMA=95/5	-66.1

1) (メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体の組成

2) (メタ)アクリル酸アルキルエステル系重合体のTg(計算値)

3) ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを界面活性剤(乳化剤)として使用

【0064】

【表4】

例	粘着シートの物性											
	粘着力(g/25mm)			保持力			ブローバック			耐水性		
	加熱前 (25℃)	加熱後		加熱前 (25℃)	加熱後		加熱前 (25℃)	加熱後		加熱前 (25℃)	加熱後	
		100℃ 2分	140℃ 2分		100℃ 2分	140℃ 2分		100℃ 2分	140℃ 2分		100℃ 2分	140℃ 2分
実施例1	3以下	100	1200	0分	0.0mm	0.0mm	5以下	55	950	○	○	○
実施例2	3以下	3以下	830	0分	0分	0.2mm	5以下	5以下	700	○	○	○
実施例3	3以下	10	500	0分	0.0mm	0.0mm	5以下	28	450	○	○	○
実施例4	3以下	150	1250	0分	0.0mm	0.0mm	5以下	70	80	○	○	○
比較例1	1100	1100	1140	50分	60分	60分	900	900	920	○	○	○
比較例2	3以下	110	1120	0分	0.2mm	0.3mm	5以下	60	940	×	×	×
比較例3	1000	1000	1000	30分	40分	40分	815	850	880	○	○	○
比較例4	900	920	920	20分	20分	20分	780	800	810	×	×	×
比較例5	1000	980	980	0.3mm	0.1mm	0.1mm	800	800	800	×	×	×

【0065】上記の表4の結果から、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸および疎水性のラジカル重合性単量体から主としてなる単量体混合物を共重合して得られる共重合体であって共重合体中のカルボキシル基の一部または全量が沸点110℃以下の塩基で中和されているガラス転移温度が20℃以上である共重合体( $a_1$ )～( $a_3$ )の存在下に、(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を乳化重合して得られる水性重合体エマルジョンから形成された粘着剤層を有する実施例1～4の粘着シートは、JIS Z 0237に規定する180度ひきはがし法による温度25℃での粘着力が10g/25mm以下であって、常温では粘着性を示さないこと、一方加熱すると良好な粘着性を発現し、感熱粘着シートとして有効に使用できることがわかる。

【0066】それに対して、比較例1および比較例3～4の粘着シート、すなわち $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と疎水性のラジカル重合性単量体から主としてなる単量体混合物を共重合して得られる共重合体であってカルボキシル基の一部または全量が塩基によって中和されている共重合体ではあるがそのTgが20℃よりも低い共重合体の存在下に(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を乳化重合して得られた水性重合体エマルジョンから形成された粘着剤層を有している粘着シートの場合は、常温でも高い粘着性を既に有しており、感熱特性はない。

【0067】さらに、比較例2および比較例4の結果から、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸と疎水性のラジカル重合性単量体から主としてなる単量体混合物を共重合して得られる共重合体であってそのカルボキシル基を沸点が110℃よりも高い塩基を用いて中和したものを用いると、粘着シートの耐水性が不良になることがわかる。また、比較例5の結果から、上記した共重合体

(a)を用いずに、通常の界面活性剤を用いて(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とするラジカル重合性単量体を乳化重合して得られる水性重合体エマルジョンから形成された粘着剤層を有する粘着テープでは、その粘着剤層は常温でも既に粘着性を示し、その粘着性は加熱処理の前後で基本的に変わらない。

【0068】

【発明の効果】本発明の感熱粘着シートは、常温では粘着性を示さないかまたは粘着性を殆ど示さないで、剥離紙の使用や基材裏面への剥離剤の塗布などのような粘着剤層に対する剥離処理を施す必要がなく、そのまま包装してまたは包装せずに、保存、流通および/または販売することができ、省資源、粘着シート製造時の工程の簡略化およびコストなどの点で極めて優れている。そして、本発明の感熱粘着シートは、加熱および/または加圧することによって、高粘着性から中程度の粘着性、また場合によってはやや低い粘着性まで、種々の粘着性能を発現させることができるので、そのような特性を活かして、例えばラベル、テープ、包装物のシール、壁紙用、マーキング用、およびその他の広範な用途に有効に使用することができる。特に、壁紙用等に用いる場合、低粘着性を利用して位置決めを行い、その後に熱を加えることにより壁紙を接着固定するという使用方法も可能になる。

【0069】しかも、本発明の感熱粘着シートは、加熱および/または加圧によって粘着性を発現させて被着体に貼着した後、温度が常温に戻っても、一旦発現された粘着力が維持されているので、貼着された粘着シートが被着体から剥がれることがない。そして、被着体に貼着した本発明の感熱粘着シートを剥がしたい場合には、手などによって引っ張るだけで簡単に剥がすことができ、剥がしたものは、必要であれば同じ被着体または別の被着体に再度貼着することができる。さらに、本発明の感

熱粘着シートでは、粘着性を発現させるための加熱温度の設定に自由度があり、しかも時間が経過しても粘着剤層が硬くならないので、粘着シートが折り曲げられても、被着体から剥がれる心配がなく、その上粘着剤層中の成分が基材にしみ出すというトラブルも生じない。そして、本発明においては、粘着剤層を形成するのに用い

た水性重合体エマルジョン中に、低分子量の界面活性剤が含まれないか又は含まれる場合にも通常の乳化重合によって得られた水性重合体エマルジョンに含まれる量よりも少なくすることができるため、粘着剤層の耐水性に優れる感熱粘着シートが得られる。